

Elektrokémiai mérőrendszerek és kísérleti módszerek fejlesztése, elektród folyamatok tanulmányozása

UJVÁRI Mária,* VESZTERGOM Soma és LÁNG Győző

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bemutató

Az Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE) Fizikai Kémiai Tanszéke az elektrokémiai kutatások terén komoly hagyományokkal rendelkezik. A korábban elért eredményeket olyan nevek fémjelezték, mint Erdey-Grúz Tibor és Kiss László. Az ELTE TTK Kémiai Intézetének megalakulása után e tradíciók letéteményesévé az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium vált, amely 2006-ban jött létre Inzelt György egyetemi tanár vezetésével. A laboratórium alapításakor kitűzött céloknak megfelelően a laboratórium feladata az elektrokémiai kutatások magas színvonalú művelése, új módszerek és eljárások kidolgozása, a mérőrendszerek és a gyakorlati alkalmazások folyamatos fejlesztése. E követelményeknek egy olyan időszakban kell megfelelni, amikor az elektrokémiai kutatások világszerte egyre inkább az érdeklődés középpontjába kerülnek, leginkább annak a vélekedésnek köszönhetően, mely szerint az elektrokémia hatékonyan hozzájárulhat a világ egyre égetőbb energiagondjainak megoldásához. Magyarországon a trend az elmúlt évtizedekben ezzel éppen ellentétes volt, az elektrokémia kutatása (és oktatása) mind a felsőoktatási intézményekben, mint az akadémiai kutatóhelyeken folyamatosan visszaszorult. E folyamat napjainkban is tart, és azt eredményezte, hogy az ELTE Kémiai Intézetében működik az utolsó olyan egyetemi kutatólaboratórium, amely nevében az "elektrokémia" név előfordul. A laboratóriumban folyó munka az elektrokémia számos szegmensét érinti, a kutatási témák választéka az elméleti kutatásoktól (pl. a határfelületek termodinamikája) a környezetvédelmi szempontból fontos területeken (pl. a perklorátszennyezés) át a gyakorlati alkalmazásokig (pl. a tüzelőanyag cellák kutatása) terjed. A jelen közleményben két fontos területen, nevezetesen az elektrokémiai mérőrendszerek fejlesztése, illetve az elektród folyamatok tanulmányozása terén elért eredményeinket kívánjuk röviden ismertetni. Az első területen elért eredmények metodikai szempontból is fontosak, emellett lehetővé teszik két, a világon kurióznak számító mérési módszer alkalmazását. A második témakörben kiemelt fontosságú kutatási terület a perklorátionok redukciójának vizsgálata, hiszen ez a téma nem csak elektrokémiai szempontból érdekes és időszerű, hanem gyakorlati aspektusai is egyre nyilvánvalóbbak, mivel a perklorátszennyezés több országban komoly környezetvédelmi kihívást jelent.

2. Elektrokémiai mérőrendszerek fejlesztése

Az alábbiakban röviden ismertetünk két olyan mérőrendszert, amelyek fejlesztésében az Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratóriumnak fontos szerepe volt. Az

egyik mérőrendszer az úgynevezett "bending beam" vagy "bending cantilever" módszer (magyarra leginkább "hajló konzol módszernek" fordítható) alkalmazásán alapul. A módszer elektrokémiai rendszerek vizsgálatához történő adaptációjának előfeltétele volt a megfelelő szerkezetű minták előállítás, illetve olyan elektrokémiai cellák megtervezése, amelyek megfelelnek a nagy pontosságú optikai mérésekkel szemben támasztott követelményeknek. Az általunk használt cellák további különleges tulajdonsága, hogy termosztálhatóak. Ilyen típusú elektrokémiai-optikai cellákat a korábban publikált elektrokémiai bending beam mérések esetében nem használtak. A másik mérőrendszer az ún. "kettős voltametria" használatát teszi lehetővé olyan feltételek mellett, amelyek alkalmazására korábban nem volt mód. Lényegében egy olyan kételektrodos generátor-kollektor rendszerről van szó, melynek elektródjaira egymástól függetlenül alkalmazhatóak (dinamikus) potenciál vagy áram programok. Ilyen típusú mérések elvégzésére a kereskedelmi forgalomban megvásárolható potenciosztátvezérlő szoftverek nem alkalmasak. Egy működőképes kísérleti rendszert a német Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG cég segítségével sikerült összeállítanunk, ennek tulajdonságai és lehetőségei azonban még igen távol vannak az optimálistól. Fontos célunk egy új, a fent említett módszerek rutinszerű alkalmazását lehetővé tevő „professzionális” mérőrendszer kifejlesztése, illetve a módszerek alkalmazhatósági területének kiterjesztése.

2.1. Az elektrokémiai "bending beam" módszer¹⁻¹²

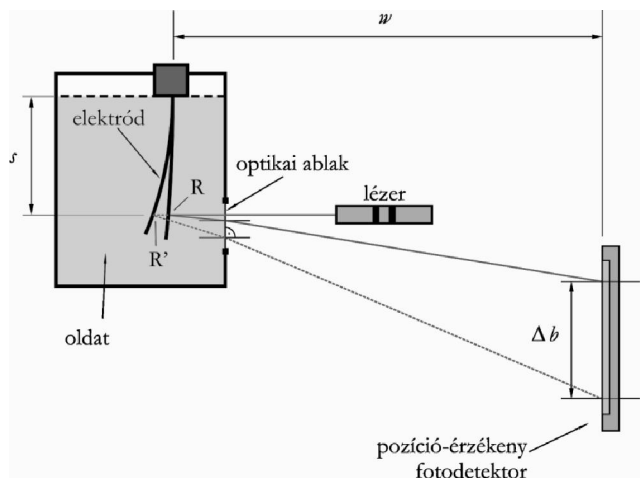
A bending beam módszert az elektrokémiában főként a szilárd folyadék határfelületek felületi energetikájának, illetve vezető rétegek elektrokémiai-mechanikai tulajdonságainak vizsgálatára alkalmazzák. A kísérletekhez egy megfelelően megválasztott elektromosan szigetelő hordozó egyik oldalára elektronvezető réteget viszünk fel, amelyet érintkezésbe hozunk egy ionvezető fázissal. A hordozó többnyire egy vékony lemez, melynek hosszúsága sokkal nagyobb, mint a szélessége. A minta („szilárd elektród”)⁷ az elektronvezető felületén vagy a fázis belsejében végbemenő mechanikai változások hatására deformálódhat, pl. a minta hosszirányú metszetéhez tartozó görbületi sugár az elektródpotenciál függvényében megváltozhat. A görbületi sugár reciproka ($1/R$, azaz a "görbület") és a felületi feszültség (illetve a rétegben ébredő mechanikai feszültség) értéke (g) között a Stoney – egyenlet¹³ (2) teremt kapcsolatot. Az egyenlet alapján belátható, hogy a feszültség változása a görbületi sugár reciprokának változásával arányos, azaz

$$\Delta g_f = k_i \Delta(1/R), \quad (2)$$

ahol k_i a minta mechanikai paramétereitől függő állandó.

* e-mail: marcsi@chem.elte.hu

A görbületi sugar Δb értékének megváltozását például a mintáról visszaverődő lézersugár pozíciójának mérésével határozhatjuk meg, de több más módszert is javasoltak. A pozícióérzékeny fotodetektoron (PSD) a visszaverődő nyaláb egy fénypontként jelenik meg, melynek elmozdulása könnyen mérhető (1. ábra).



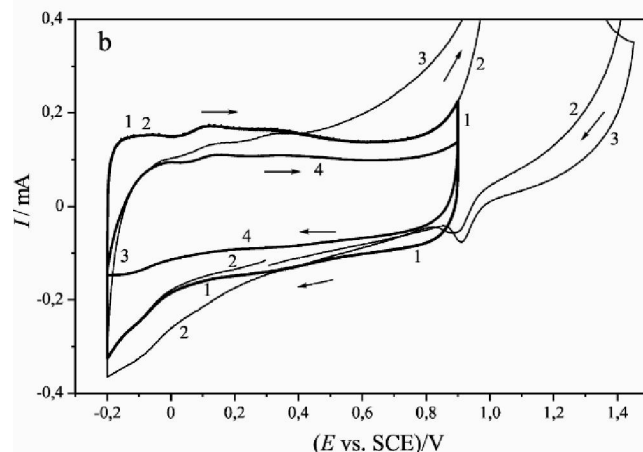
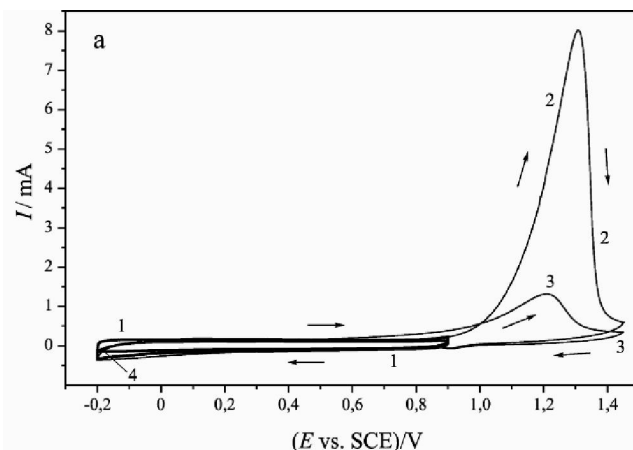
1. Ábra. Kísérleti berendezés bending beam mérésekhez. Δb a fénypont eltolódása a pozícióérzékeny fotodetektoron, amennyiben a görbületi sugar R -ről R' -re változik, w az elektród és a PSD távolsága, s a reflexiós pont és az oldat felszínének távolsága.

Az alábbiakban a mérőrendszer alkalmazásával elért legújabb eredményeink közül ismertetünk néhányat.

2.2. Poli(3,4-etiléndioxitifén) filmek elektrokémiai degradációjának vizsgálata^{14,15}

Gyakorlati szempontból a vezető polimerek közül a poli(3,4-etiléndioxitifén) (PEDOT) kiemelkedő fontosságú. Felhasználják ionszelektív elektródokban, fényemittáló diódákban, folyadékkristályos kijelzők készítésénél, tüzelőanyag cellákban, napelemekben és még számos más helyen. A fenti eszközök élettartamát meghatározza a bennük alkalmazott polimerfilmek stabilitása. Az esetleges degradációs folyamatok vizsgálata céljából PEDOT filmeket választottunk le elektrokémiai módszerrel aranyra illetve platinára, majd elektrokémiai és analitikai módszerekkel tanulmányoztuk a keletkezett filmek elektrokémiai és mechanikai tulajdonságait az oxidációs állapot függvényében. Ismeretes, hogy elegendően pozitív potenciálok (a telített kalomel-elektrodhoz képest kb. 0,80 V felett) a polimer „túloxidálódik”. Ez egyebek között abból látható, hogy az aranyra galvanosztatisz módszerrel leválasztott polimerfilm esetében a 0,5 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban felvett ciklikus voltammogramokon egy anódos áramcsúcs jelenik meg, melyhez nem tartozik hozzá redukációs csúcs (2.a ábra, 2. és 3. görbe). Az anódos csúcsáram nagysága a ciklizálás során folyamatosan csökken. Mindez a polimerben végbemenő irreverzibilis változásra utal. Az ábra kinagyított részén (2.b ábra) az is jól látható, hogy a telített kalomelektrodhoz (SCE) képest +1,5 V-ig kiterjesztett potenciáltartományban történő oxidáció után a -0,2 V és 0,8 V határok között felvett voltammogramok (2.b ábra, 3. és 4. görbe) jellege a túloxidáció előtt felvett görbéhez (2.b ábra, 1. görbe) képest csak kissé változik, de a film kapacitása csökken. A ciklikus voltammetriával kombinált

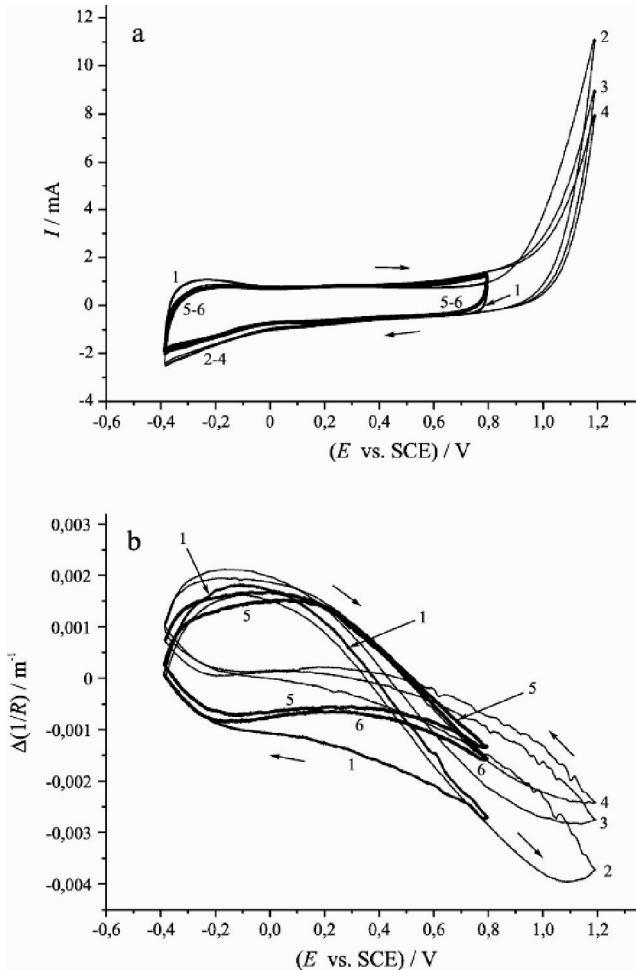
bending beam mérések eredményei a 3. ábrán láthatóak. A -0,4 V vs. SCE és +0,8 V vs. SCE között felvett ciklikus voltammogram (3.a ábra 1. görbe) alakja alig változott, miután a ciklikus voltammogramok potenciáltartományának pozitív határát 3 ciklus erejéig 1,2 V-ig kiterjesztettük (ld. a 3.a ábra 2-4. illetve 5-6. számú görbét).



2. Ábra. Aranyra leválasztott PEDOT filmet tartalmazó mintán 0,5 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban felvett ciklikus voltammogramok túloxidáció előtt (1. görbe), közben (2. és 3. görbe) és után (4. görbe). A b ábrán az a ábra kinagyított részlete látható. A polarizáció sebessége 50 mV s⁻¹.

A 3.b ábrán látható deflexiós görbék esetében a változás kifejezettebbnek tűnik, de a görbék jellege hasonló marad (1. és 5-6. számú görbék). Az eddigiektől eltérően drámai változások figyelhetőek meg akkor, ha a potenciálprogram pozitív határát 1,5 V-ig kiterjesztjük. Egyrészt a kiterjesztett tartományban felvett ciklikus voltammogramokon (4.a ábra, 1-2. görbe) megjelennek a tiszta arany hordozóra jellemző csúcsok, másrészt a deflexiós görbék a tiszta arany hordozón felvett görbékhez kezdenek hasonlítani (4.b ábra, 1-2. görbe).

Megfigyelhető, hogy a polimer „túloxidációját” követően a szűkebb (telített kalomelektrodhoz képest 0,8 V-ig terjedő) potenciáltartományban felvett ciklikus voltammogramok és deflexiós görbék jelentősen eltérnek a túloxidációt megelőzően felvett görbékétől. E megállapítás nyilvánvalóan mind a görbék alakjára vonatkozóan, mind a változásokat jellemző mennyiségek tekintetében érvényes.

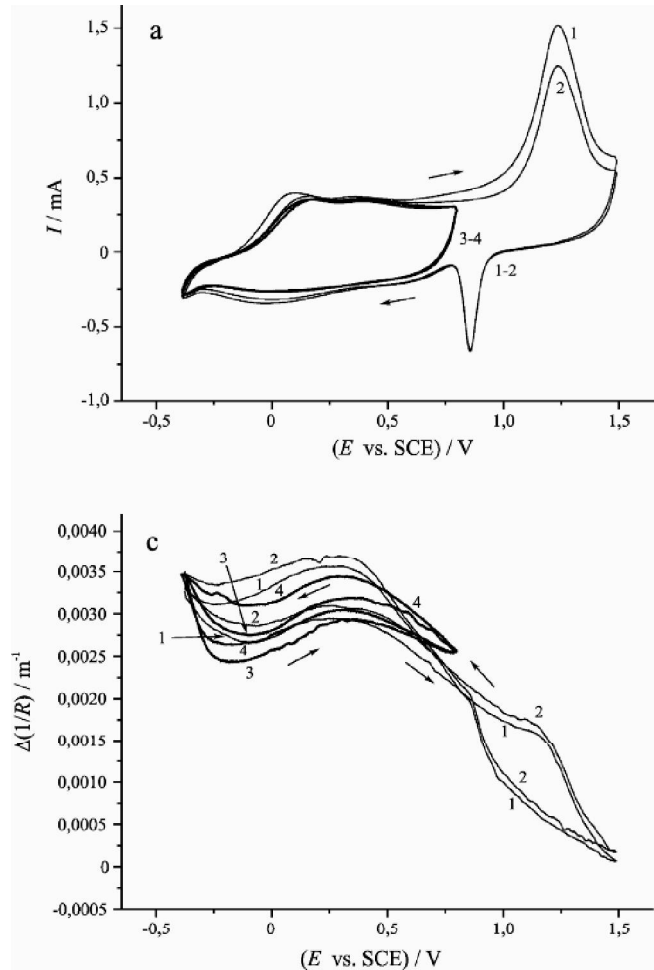


3. Ábra. Aranyra leválasztott PEDOT filmet tartalmazó mintán $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú kénsavoldatban felvett voltammogramok (a), illetve a minta deformációja az elektródpotenciál függvényében (b) 1: túloxidáció előtt 2-4: túloxidáció során (1,2 V-ig) 4: túloxidáció után A polarizáció sebessége 50 mVs^{-1} .

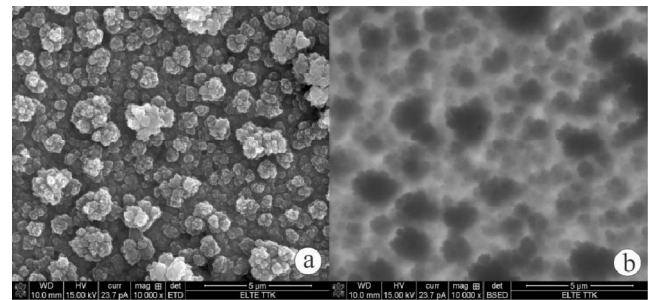
Az oxidációs folyamat során megfigyelt elektrokémiai-mechanikai jelenségek a minták szerkezetében bekövetkező változásokkal függenek össze. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek erre közvetlen bizonyítékot szolgáltatottak. Az arany fóliára frissen leválasztott PEDOT filmről készült elektronmikroszkópos felvételen látható, hogy a vékony, de összefüggő PEDOT film felületén "karfiolszerű" kitéremkedések helyezkednek el (5. ábra). Ez összhangban van a korábbi irodalmi tapasztalatokkal.

A 6. ábrán az $1,5 \text{ V}$ -ig oxidált film elektronmikroszkópos felvételeit mutatjuk be. Jól látható, hogy az oxidáció következtében kb. $0,5\text{-}0,6 \mu\text{m}$ széles árkok, árokhálózatok jelennek meg a minta felszínén. Az EDX analízis tiszta arany jelenlétét mutatta ki a porusok alján.

Az elvégzett vizsgálatok eredményeit összegezve megállapíthatjuk, hogy a túloxidáció során a PEDOT film degradálódik, szerkezete megváltozik, és az eredetileg jól tapadó, összefüggő réteg részben leválik a hordozóról. A hordozón maradó rész azonban – némileg meglepő módon – továbbra is elektroaktív marad.



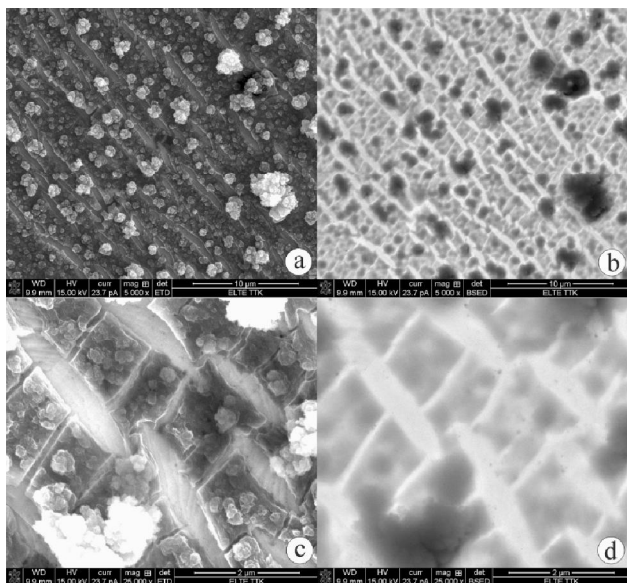
4. Ábra. Aranyra leválasztott PEDOT filmet tartalmazó mintán $0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú kénsavoldatban felvett voltammogramok (a), illetve a minta deformációja az elektródpotenciál függvényében (b) 1-2: további oxidáció $1,5 \text{ V}$ -ig, 3-4: oxidáció után. A polarizáció sebessége 50 mVs^{-1} .



5. Ábra. a) Aranyra leválasztott PEDOT film SEM felvétele. b) A hozzá tartozó elektronvisszázó kép.

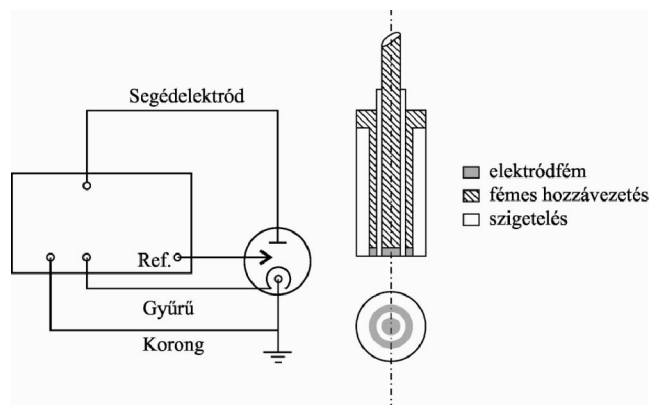
2.3. MÉRŐRENDSZER A KETTŐS VOLTAMMETRIÁS MÉRÉSI MÓDSZER ÚJSZERŰ ALKALMAZÁSÁHOZ

A tradicionális potenciosztatikus (potenciodynamikus) kísérletek során általában háromelektrodos elektrolizáló cellát használnak, és a munkaelektrod és a referenciaelektrod közötti feszültséget potenciosztát segítségével szabályozzák. A mérések során általában kétféle elektromos mennyiséget szokás közvetlenül mérni, nevezetesen a „tényleges” feszültséget munka és a referenciaelektrod között, illetve a munkaelektrod és a segédelektrod között folyó áram



6. Ábra. a)-c): Az oxidáció után készült SEM felvételek; b)-d): a megfelelő elektronvisszaszórás képek.

nagyságát. Kettős potenciosztát alkalmazásával lehetőség nyílik két munkaelektrod (így összesen négy elektrod) alkalmazására ugyanabban a cellában. Az ilyen kísérletek végrehajtásához alkalmas egyik eszköz a forgó gyűrűs korongelektrod melyre angol elnevezése alapján (*Rotating Ring-Disk Electrode*) az RRDE rövidítést szokás használni. Az RRDE egy fémhengerből, és egy azzal azonos tengelyű, hengerpalást alakúra hajlított fémlemezéből áll, a két fém egymástól szigetelő réteg választja el. Az oldattal csak a henger és a fémlemez vége: a henger korong, illetve a lemez gyűrű alakú sík felülete érintkezik (7. ábra). E két fém az elektrolit-oldattal érintkezve képezi a mérés során alkalmazott két munkaelektrodot. Az elektrodtestet az oldatban egy motor adott fordulatszámmal forgatja, a fordulatszám-szabályozó eszköz szintén analóg feszültségjellel vezérelhető, és róla a beállított tényleges fordulatszám hasonló analóg feszültségjel formájában mérhető vissza.



7. Ábra. Balra: a cella és a kettős potenciosztát kapcsolása. Jobbra: az elektrodtest vázlatja.

Mivel a korong és a gyűrű potenciálja egymástól függetlenül vezérelhető az RRDE ideális eszköze az elektrod folyamatok instabil köztermekei detektálásának. Ha ugyanis a korongon egy ilyen termék keletkezik, az a forgásból adódó

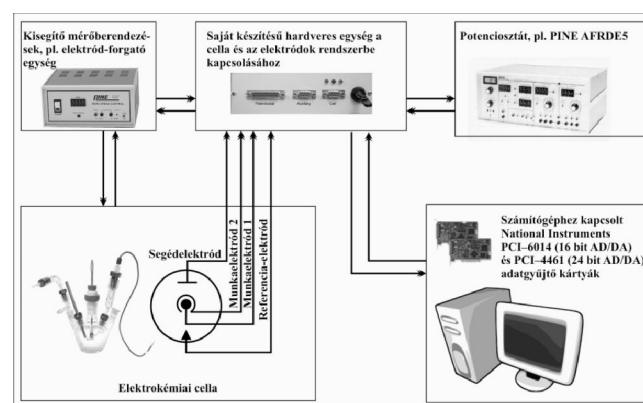
erőnek köszönhetően kisodródik a gyűrűre, ahol, ha a gyűrű potenciálja megfelelő, elektrokémiai reakcióban vehet részt, és így a gyűrűn átfolyó áram mérhető megváltozását okozza. A kísérleteket a következő módokon szokták végrehajtani:¹⁶

- A korong potenciálját folyamatosan változtatják, míg a gyűrű potenciálját állandó értéken tartják.
- Állandó gyűrűpotenciál mellett állandó korongpotenciált állítanak be.
- A korong potenciálját tartják egy állandó értéken, ahol a vizsgálni kívánt reakció zajlik, és eközben vesznek fel áramerősség-potenciál görbéket a gyűrűről.
- A megfigyelés tárgyát ugyanígy képezhetik az árnyékolási hatások is. Ekkor a gyűrűáram megváltozását mérik, miközben a korong potenciálját egy indifferens értékről hirtelen olyan értékre viszik, ahol az oldatban lévő egyik szpécies ott adszorbeálódni tud, vagy elektrokémiai reakcióban átalakul. Ez természetesen megváltoztatja a gyűrűáramot abban az esetben, ha ott éppen a vizsgált szpécies elektrolízise folyik.

A fentiek értelmében a szokásos mérési technikák használata során az egyik elektrod potenciálját mindenképpen állandó értéken tartják. Az ilyen típusú mérések végrehajtására a kereskedelemben kapható valamennyi kettős potenciosztát alkalmas. Az általunk kezdeményezett fejlesztés célja viszont éppen az volt, hogy lehetőséget teremtsünk arra, hogy a két elektrod potenciálját egyidejűleg és egymástól teljesen függetlenül, dinamikusan változtathassuk, azaz a mérőrendszer képes legyen pl. úgynevezett kettős ciklikus voltammetriás mérések elvégzésére.

2.4. A kettős voltammetriás mérőrendszer felépítése^{17,18}

A mérőrendszer sematikus felépítését a 8. ábrán láthatjuk.



8. Ábra. A mérőrendszer felépítése.

Az általunk fejlesztett provizórikus mérőrendszer különlegessége, hogy egy szintén saját készítésű illesztőegység segítségével többféle primer műszert (potenciostátot) és segédműszert is magába foglalhat. Így egy egységes környezetben végezhetünk méréseket többek között olyan eszközökön is, mint az AFKEL 413/1 Double Potentiostat (1980-as magyar gyártmány) vagy legmodernebb műszerünk, a Zahner Messsysteme XPot modellje (2010-es német gyártmány). A mérés és vezérlés a National Instruments által gyártott PCI-6014 és PCI-4461 típusú, számítógéphez illeszthető adatgyűjtő kártyák

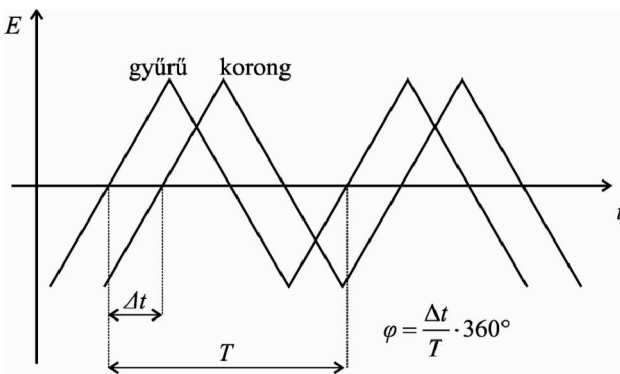
segítségével történik. A mérőrendszer kiegészíthető speciális hardveres elemekkel is: úgy, mint elektród-forgató egység az RRDE mérésekhez, frekvenciaszámláló, pozíció-érzékeny fotodetektor, stb. A mérőrendszer irányítását NI Labview környezetben írt, saját fejlesztésű vezérlő-és adatfeldolgozó szoftver végzi.

2.5. A kettős voltammetriás mérőrendszer alkalmazásával elért új eredmények^{19,20}

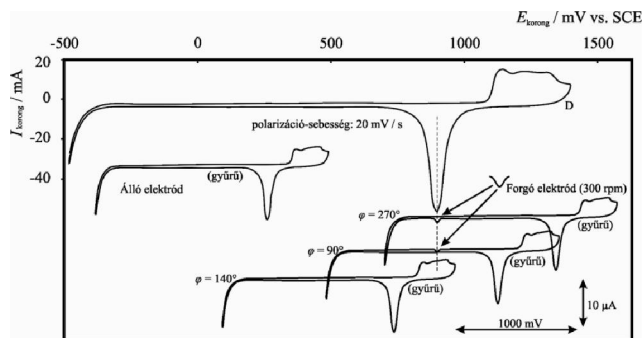
2.5.1. Arany ciklikus voltammetriás kísérletek során bekövetkező oldódásának vizsgálata¹⁹

Az új forgógyűrűs korongelektrod rendszert a már jól ismert Au|H₂SO₄(aq.) rendszeren teszteltük: Mind a korongon mind a gyűrűn ciklikus voltammogramokat vettünk fel, azonban a gerjesztő háromszögek fázisa különbözött (a potenciálhatárok és a polarizáció sebessége megegyezett) (9. ábra).

A kísérletek során megfigyeltük, hogy megfelelő fáziseltolás esetén a gyűrű voltammogramján kis redukciós csúcs (*P*) jelenik meg éppen akkor, amikor a korongon az aranyoxid redukciós csúcsának megfelelő potenciál mérhető (10. ábra). Ez a jelenség akkor volt látható, mikor a gyűrű potenciálja az arany-oxid redukciós csúcsához tartozó potenciálnál negatívabb volt (pl. $\varphi = 270^\circ$ vagy 90° fázisszög esetén).



9. Ábra. Fázisukban különböző, de egyébként azonos paraméterekkel jellemezhető háromszögekkel vezérlik a két elektród potenciálját (phase-shifted dual cyclic voltammetry: PSDCV).



10. Ábra. Az Au|H₂SO₄(aq.) rendszerben mért ciklikus voltammogramok. Fent a korongon, lent a gyűrűn mért görbék láthatóak.

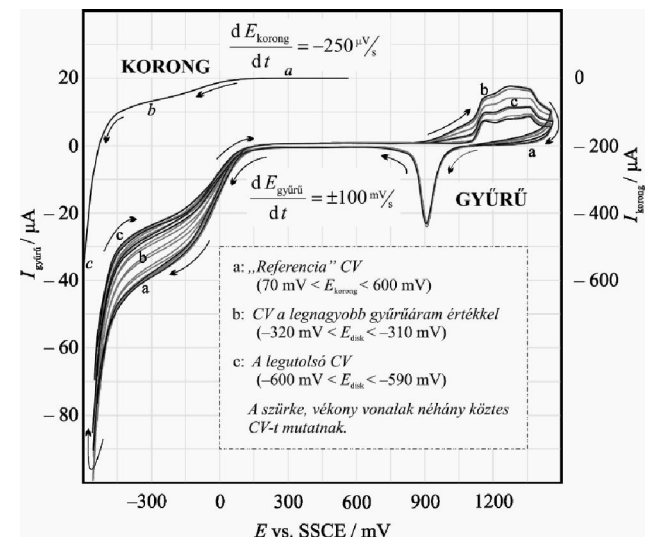
Az eredmények alapján arra következtethetünk, hogy az oxidált aranyfelület redukciója során olyan részecskék keletkeznek, melyek a gyűrűn redukálhatók. A pozitív potenciálhatár változtatása (állandó potenciál amplitúdó és polarizációsebesség esetén) a csúcsmaximum enyhe

eltolódását okozhatja, de a csúcs alatti terület nagyságát nem befolyásolja. A számított töltés (Q_R) E_{max} növelésével növekszik, erős korrelációban a korong oxidredukciós csúcsának méretével. Ebből arra következtethetünk, hogy a redukálható intermedier elsősorban az ún. két-dimenziós oxidréteg redukációjakor keletkezik. Az elektrolitoldat TXRF és ICP-MS vizsgálata során oldott arany jelenléte volt kimutatható. Au(III) keletkezését feltételezve az oldatban mért arany mennyisége a töltésből számolt mennyiség 85-90%-a, tehát egyéb, redukálható, oxigént is tartalmazó részecskék keletkezése sem zárható ki a folyamat során.

2.5.2. Oxigénredukció vizsgálata aranyon²⁰

Az oxigénredukció kinetikáját levegővel telített kénsavval érintkező aranyfelületen vizsgáltuk. A korongelektrod potenciálját a kettősréteg tartományból, 600 mV-ról, igen kis sebességgel ($v = 0,25$ mV/s) változtattuk negatív irányban. A kettősréteg tartományt elhagyva a voltammogramokon először az oldott oxigén redukciójából származó áramot mérjük, majd negatívabb potenciálokra a hidrogén fejlődése is megkezdődik. Miközben a korongelektrod a fenti program szerint polarizáljuk és az elektródtestet 1000/perc fordulatszámmal forgatjuk, a gyűrűn ciklikus voltammogramokat veszünk fel viszonylag széles skálán, 1450 mV és -550 mV között, az elektródpotenciált aránylag nagy sebességgel (100 mV/s) változtatva. A gyűrűn mért CV-k alakja ekkor erősen függ a korong potenciáljától.

A 11. ábrán a korongon felvett polarizációs görbét a gyűrűn mért ciklikus voltammogramokkal együtt közöljük: az ábrán betűk (*a*, *b* és *c*) jelölik, hogy az egyes gyűrűn mért ciklikus voltammogramok a korong polarizációs görbéinek mely szakaszaihoz tartoznak. Az *a* jelű ciklikus voltammogramot akkor mérhetjük a gyűrűn, ha a korong éppen a kettősréteg-tartományban van ($E_{disk} > 70$ mV vs. SSCE). Amint a korongon megkezdődik az oxigén redukciója, a gyűrűn mért görbék alakja megváltozik:



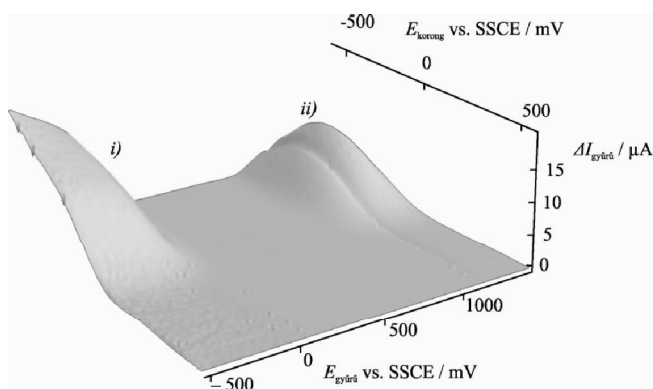
11. Ábra. A korongelektrod lassú katódos polarizáció során rögzített áramfeszültség görbéje, és az eközben a gyűrűn felvett, a korong potenciáljának függvényében változó alakú ciklikus voltammogramok.

i) Az O₂ redukció tartományában a katódos áram egyre csökken (vö. *b* és *c* jelű ciklikus voltammogramok). Ez egy ún. árnyékolási effektus: ha a korongon az oxigén

redukciója vagy hidrogénleválás zajlik, akkor a gyűrűn, negatívabb potenciálok esetén kisebb negatív áram jelenik meg, mint pozitívabb korongpotenciálok. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy a gyűrűvel érintkező oldat ekkor oxigénben elszegényedik, így az annak redukciójakor a gyűrűn mérhető katódos áram kisebb intenzitású.

ii) A gyűrűn pozitív potenciálok mérhető áram, ami a korongon keletkezett H_2O_2 oxidációjához rendelhető – ezt külön kísérletben, hidrogén-peroxid hozzáadással is ellenőriztük –, eleinte nő ($70 \text{ mV} > E_{\text{disk}} > -310 \text{ mV}$, *b* jelű görbe), majd a folyamat négyelektronossá válásával (az oxigén vízzé történő redukciójával) csökken ($-310 \text{ mV} > E_{\text{disk}} > -600 \text{ mV}$, *c* jelű görbe).

A mérési eredményeket háromdimenziós ábrán szemléltettük (12. ábra). A mért gyűrűáramokból a referencia CV megfelelő áramértékeit levonva a gyűrűáram változására ($\Delta I_{\text{gyűrű}}$) jellemző felületet kaptunk a korong és a gyűrűpotenciál függvényében. Az így készült ábrázolás tulajdonképpen az elektród folyamatokban képződő elektroaktív termékek háromdimenziós térképének tekinthető.



12. Ábra. A gyűrű anódos pásztái során mért áramértékek és a referenciavoltammogram megfelelő értékeinek eltérése a korong és a gyűrűpotenciálok függvényében ábrázolva.

Eredményeink összhangban vannak azzal a megfigyeléssel, mely szerint az oxigén redukciója aranyon, savas közegben, nem túlságosan negatív potenciálok kételektronos folyamat, viszont elegendően negatív potenciálok négyelektronossá válhat. Utóbbi esetben természetesen nem számíthatunk hidrogén-peroxid képződésére.

3. Perklorátionok redukciójának vizsgálata²¹⁻³⁰

A perklorátionok különböző fémek jelenlétében bekövetkező redukciójának vizsgálata két szempontból is érdeklődésre tart számot:

- Elektrokémiai vizsgálatok során a perklórsavat és sóit gyakran használják ún. inert elektrolitként. Nem szabad ugyanakkor megfélekedni arról, hogy a perklorátionok csak kinetikailag stabilak, termodinamikailag nem azok. Redukciójuk során – több lépésben – kloridionok keletkezhetnek, melyek erősen adszorbeálódnak az elektródok felületén, és már kis mennyiségben is jelentősen módosíthatják azok viselkedését. Mivel a perklorátionok redukciója kísérője lehet a fémoldódási folyamatoknak, jelentkezhet elektroszorpciós kísérleteknél, és általában az elektród folyamatok tanulmányozása során, nagyon

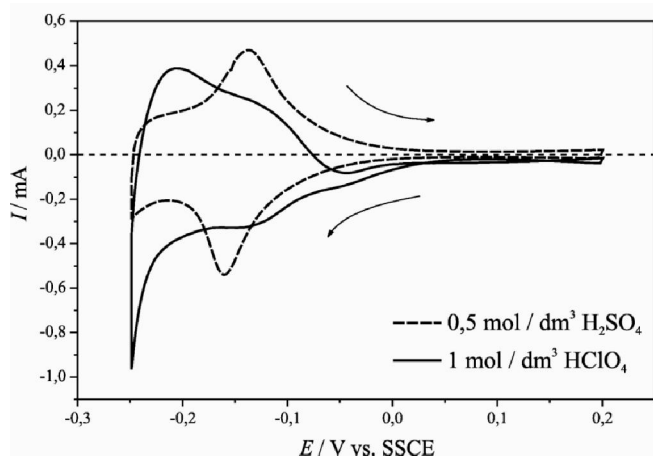
fontos kérdés, hogy az elektrokémiában gyakran használt fémek jelenlétében ez a reakció milyen mértékben, és milyen sebességgel játszódik le.

- Ismeretes, hogy a talajvíz és a felszíni vizek perklorátszennyezése sok országban okoz környezetvédelmi problémákat. A perklorátionok a vizekbe ammónium-, ólom-, magnézium- vagy kálium sók oldódása során kerülnek. Minthogy a perklorát lebomlása, kémiai redukciója természetes körülmények között nem jelentős mértékű, a perklorátok rendkívül mobilisak vizes közegekben, és tipikus talaj- és felszíni vízi körülmények között évtizedekig megmaradnak. A szennyezés egyik fő forrása az ammónium-perklorát, ami szilárd hajtóanyagú rakétákban, lövedékekben, áramforrásokban és tűzijátékokban előszeretettel alkalmazott oxidálószer. A legsúlyosabb egészségügyi kockázat azzal a ténnyel kapcsolatos, hogy a perklorát gátolja a jódfelvételt a pajzsmirigyben. Az e téren általunk elért eredmények tehát környezetvédelmi szempontból is fontosak lehetnek, hiszen az ivóvíz tisztításának egyik – bár nem olcsó – módja lehet az elektrokémiai úton történő kezelés.

Elektrokémiai vizsgálatainkkal párhuzamosan egyszerű analitikai vizsgálatokat is végrehajtottunk. Ismert mennyiségű fémpor illetve kisebb fém darabok perklorátos közegben történő feloldását követően argentometriás módszerrel (potenciometriás végpontjelzéssel) meghatároztuk a keletkezett kloridionok mennyiségét. Eredményeink alapján nem férhet hozzá kétség, hogy perklorátionokat tartalmazó oldatokba merülő nikkel²², réz²², alumínium²⁵, cink²⁵ és vas²⁴ esetén számolni kell a perklorátion redukciójával. Tapasztalataink szerint a körülmények (koncentráció, pH, felület, geometria, hidrodinamikai viszonyok) kis megváltozása is jelentősen befolyásolhatja a kísérlet kimenetelét. Alumínium és réz esetén a hőmérséklet növelésével nőtt a redukció sebessége. A réz perklórsavban történő spontán oldódása csak az oldott oxigénnel vagy a perklorátionokkal lejátszódó reakcióknak volt tulajdonítható. A kloridionok képződése azonban arra utalt, hogy a perklorátionok redukciója is végbement. Alumínium és vas esetén a perklorát-koncentráció növelésével (töményebb oldatokban) a perklorátionok redukciója vált kedvezményezettebbé.

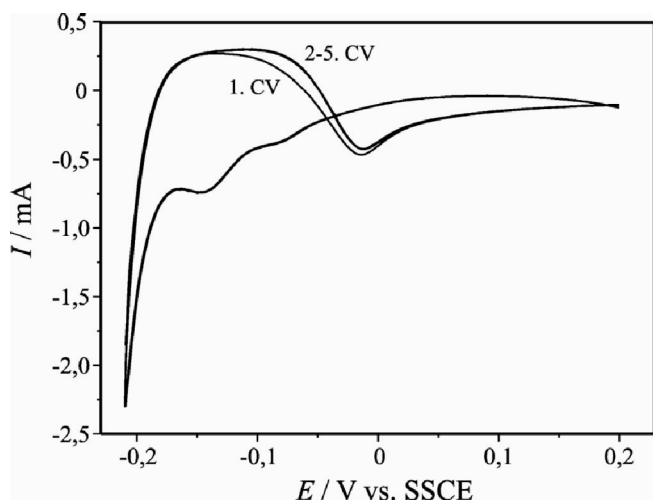
A szakirodalom szerint a perklorátok elektrokémiai redukciója a már említett fémek mellett ródiumon³¹⁻³⁶, platinán³⁷⁻⁴⁰, wolfram-karbidon⁴¹, titánon⁴², irídiumon⁴³, ruténiumon⁴⁴, réniomon⁴⁵, technéciumon⁴⁶ és ónon⁴⁷ is végbemegy. A redukciós folyamatok jobb megértése, illetve a reakciómechanizmusok felderítése céljából az elmúlt években nagyszámú vizsgálatot végeztünk fém/perklorát rendszerekben, kiemelt figyelmet fordítva a ródiumon és a ruténiumon lejátszódó perklorát-redukció tanulmányozására. E vizsgálatokhoz rendszerint arany hordozóra leválasztott fémrétegeket, illetve tömbfázisú fémeket használtunk. Az elektródok forgatása közben és álló helyzetben is végeztünk méréseket.

A 13. ábrán kénsavba illetve perklórsavba merülő ródiumon felvett ciklikus voltammogramok láthatóak. Megfigyelhető, hogy míg a kénsavoldatban felvett görbe gyakorlatilag szimmetrikus, perklórsavoldatban a pozitív irányú pászta során is mérhető negatív áram (a 13. ábrán a negatív



13. Ábra. Arany hordozóra leválasztott ródiumon 5 mV/s polarizációsebességgel felvett ciklikus voltammogramok („első” ciklusok).

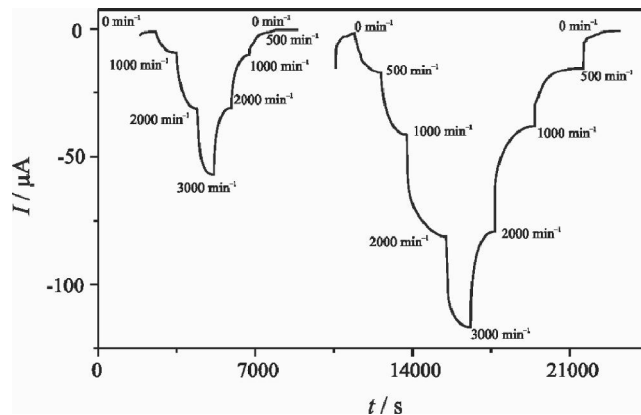
áramcsúcs kb. $E = -0,05$ V-nál látható). Többszöri ciklizálás után a pozitív irányú pásztaához tartozó görbén lévő negatív csúcs általában eltűnik, de a voltammogram aszimmetriája megmarad. A redukció terméke kloridion, amely erős adszorpciója révén gátolja a perklorátionok redukcióját. Ha az elektródot forgatjuk, az elektródpotenciál pozitív irányú változtatásakor folyó negatív áram több potenciálciklus után is megfigyelhető a voltammogramokon (14. ábra).



14. Ábra. Ródiumon, forgó korongelektrod elrendezésben felvett ciklikus voltammogramok (HClO_4 koncentráció: 3 mol dm^{-3} , hőmérséklet $T = 25,0 \text{ °C}$).

Ez azt jelenti, hogy a redukció során keletkezett kloridionok deszorpciójának sebessége a “töltésátlépés - deszorpció - diffúzió csatolás” miatt erősen függ a hidrodinamikai körülményektől. Ezt támasztják alá a különböző hőmérsékleten végzett kronoamperometriás mérések eredményei is (15. ábra). A stacionárius (redukciós) áram a hőmérséklettől, a fordulatszámától és a beállított potenciáltól függ. Ruténium esetében analóg viselkedés figyelhető meg.

Megjegyzendő, hogy a rendszerben felvett impedancia-spektrumok jellege is diffúzióval csatolt töltésátlépésre utal²³.



15. Ábra. Az áram fordulatszámától való függése Rh|1 mol/dm³ HClO₄ elektród esetén balra 25, jobbra 45 °C -on ($E = -0,01$ V)

Köszönetnyilvánítás

A fenti közleményben összefoglalt eredményeket az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA 045888, OTKA-67994/OMFB-01078/2007, OTKA-PD75445), a National Instruments, az MKB Bank, az Alexander von Humboldt Alapítvány, a JSPS és az Európai Unió (TAMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0003) támogatásával érték el. A bemutatott eredményekkel kapcsolatban ez úton mondunk köszönetet Dr. Varga Imrének, Dr. Óvári Mihálynak és Dr. Zárny Gyulának a TXRF, ICP-MS vizsgálatokért, Dr. Eke Zsuzsannának a GC és HPLC analízis elvégzéséért, Dr. Havancsák Károlynak és Varga Gábornak a SEM mérésekért.

Hivatkozások

- Lang, G. G.; Seo, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *490*, 98-101.
- Lang, G. G.; Ueno, K.; Ujvari, M.; Seo, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 2785-2789.
- Lang, G. G.; Rokob, T. A.; Horanyi, G. *Ultramicroscopy* **2005**, *104*, 330-332.
- Rokob, T. A.; Lang, G. G. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 93-97.
- Lang, G. G.; Sas, N. S.; Vesztergom, S. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **2009**, *23*, 1-9.
- Lang, G. G. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*.
- Láng, G. G.; Barbero, A. C. *Laser Techniques for the Study of Electrode Processes*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, **2012**.
- Láng, G. In *Electrochemical Dictionary*; Bard, A. J., Inzelt, G., Scholz, F., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **2008**, p 658.
- Láng, G. In *Electrochemical Dictionary*; Bard, A. J., Inzelt, G., Scholz, F., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **2008**, p 43-44.
- Lang, G.; Rokob, T. A.; Ujvari, M.; Horanyi, G. In *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers: A Selection of Papers from the 9th International Symposium, Paris, France, 27 June-1 July 2005*; Marcus, P., Maurice, V., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **2006**, p 101-106.
- Lang, G. G.; Seo, M.; Heusler, K. E. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2005**, *9*, 347-353.

12. Lang, G. G.; Ujvari, M.; Inzelt, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *572*, 283-297.
13. Stoney, G. G. *Proc. Roy. Soc. London A* **1909**, *82*, 172-175.
14. Ujvari, M.; Takacs, M.; Vesztergom, S.; Bazso, F.; Ujhelyi, F.; Lang, G. G. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 2341-2349.
15. Láng, G. G.; Ujvári, M.; Bazsó, F.; Vesztergom, S.; Ujhelyi, F. *Electrochimica Acta* **2012**, *73*, 59-69.
16. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2nd ed.; Wiley: Chichester, **2001**.
17. Vesztergom, S. National Instruments pályamunka: *Laboratórium és LabVIEW*, ELTE, Kémiai Intézet, 2009.
18. Vesztergom, S. szakdolgozat: *Komplex mérőrendszer építése, automatizálása és alkalmazása speciális és rutinszerű elektrokémiai mérésekhez.*, ELTE, Kémiai Intézet, 2010.
19. Vesztergom, S.; Ujvari, M.; Lang, G. G. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 378-381.
20. Vesztergom, S.; Ujvári, M.; Láng, G. G. *Electrochemistry Communications* **2012**, *19*, 1-4.
21. Lang, G. G.; Vrabcz, A.; Horanyi, G. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 609-612.
22. Ujvari, M.; Lang, G.; Horanyi, G. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 1171-1173.
23. Lang, G. G.; Sas, N. S.; Ujvari, M.; Horanyi, G. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7436-7444.
24. Ujvari, M.; Lang, G.; Horanyi, G. *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, *32*, 1403-1406.
25. Ujvari, M.; Lang, G.; Horanyi, G. *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, *32*, 581-582.
26. Lang, G.; Ujvari, M.; Horanyi, G. *Corrosion Science* **2003**, *45*, 1-5.
27. Lang, G. G.; Horanyi, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *552*, 197-211.
28. Lang, G.; Inzelt, G.; Vrabcz, A.; Horanyi, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *582*, 249-257.
29. Lang, G.; Ujvari, M. In *Perchlorates: Production, Uses and Health Effects*; Matthews, L. E., Ed.; Nova Science Publishers Inc.: New York, **2011**, p 1-50.
30. Ujvari, M.; Lang, G. *Journal of Electroanalytical Science and Engineering* **2011**, *1*, 1-26.
31. Vasina, S. Y.; Petrii, O. A. *Elektrokhimiya* **1970**, *6*, 242.
32. Horanyi, G.; Rizmayer, E. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1986**, *198*, 379-391.
33. Rhee, C. K.; Wasberg, M.; Horanyi, G.; Wieckowski, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, *291*, 281-287.
34. Rhee, C. K.; Wasberg, M.; Zelenay, P.; Wieckowski, A. *Catalysis Letters* **1991**, *10*, 149-164.
35. Clavilier, J.; Wasberg, M.; Petit, M.; Klein, L. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *374*, 123-131.
36. Horvat-Radosevic, V.; Kvastek, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *566*, 451-465.
37. Bakos, I.; Horanyi, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *332*, 147-154.
38. Horanyi, G.; Bakos, I. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *331*, 727-737.
39. Horanyi, G.; Bakos, I. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1992**, *46*, 139-144.
40. Horanyi, G.; Vertes, G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1975**, *64*, 252-254.
41. Horányi, G.; Vértes, G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 767.
42. Brown, G. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1986**, *198*, 319-330.
43. Sanches Cruz, N.; Gonzalez Tejera, M. J.; Villamanan, M. C. *Electrochimica Acta* **1985**, *30*, 1563.
44. Colom, F.; Gonzaleztejera, M. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1985**, *190*, 243-255.
45. Bakos, I.; Horanyi, G.; Szabo, S.; Rizmayer, E. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *359*, 241-252.
46. Horanyi, G.; Bakos, I. *Journal of Applied Electrochemistry* **1993**, *23*, 547-552.
47. Almeida, C.; Giannetti, B. F.; Rabockai, T. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *422*, 185-189.

Development of novel electrochemical measurement systems and experimental methods, investigation of electrode processes

The present communication deals with the development and testing of novel electrochemical measuring systems, the introduction of new experimental methods (including an improved version of the electrochemical bending beam method and dual cyclic voltammetry), and with the study of electrode processes, with special attention to the electrochemical degradation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) films on metals; the electrochemical reduction of oxygen on gold; and the electrochemical reduction of perchlorate ions.

The bending beam method can be effectively used in electrochemical experiments, since the changes of the surface stress (g) for a thin metal film on one side of an insulator (e.g. glass) strip (or a metal plate, one side of which is coated with an insulator layer) in contact with an electrolyte solution can be estimated from the changes of the radius of curvature of the strip. If the electrode potential changes, electrochemical processes resulting in the change of the surface stress can take place exclusively on the metal side of the sample. The change in g induces a bending moment and the strip bends. The bending beam method has been used for instance for the investigation of the origin of electrochemical oscillations in the course of galvanostatic oxidation of organic compounds on platinum, for the study of volume changes in polymers during redox processes, and for the experimental verification of the adequacy of the "brush model" of polymer modified electrodes, etc. Adsorbed reaction intermediates or products can also induce

surface stress changes. In addition, insertion (absorption) of reaction intermediates or product into the coating can result in the change in the film stress, consequently, the electromechanical identification of adsorbed/adsorbed species is also possible. This method has been successfully used e.g. for the examination of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) overoxidation. The results from these experiments have been used to demonstrate the capabilities of our new electrochemical bending beam measurement system. The electrochemical and mechanical properties of thin PEDOT films deposited on gold have been investigated in aqueous sulfuric acid. It has been shown that at sufficiently positive electrode potentials, irreversible overoxidation of the polymer takes place. In some cases, only small changes could be observed in the shape of cyclic voltammograms taken in the "stability region" before and after overoxidation. If we extended the overoxidation limit up to 1.5 V (vs. SCE) the peak related to bare gold reduction appeared. By using the electrochemical bending beam method stress changes in the polymer layer caused by overoxidation (degradation) could be detected. The voltstressograms changed dramatically and became similar to bare gold's curve when we oxidized the PEDOT film up to 1.5 V. We got direct information about the structure from the scanning electron microscope (SEM) pictures. The freshly prepared polymer film has a cauliflower-like structure on its top. These globules are attached to an underlying smoother polymer layer. After overoxidation narrow trench-like structures can be identified in the SEM pictures. According to the

energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis the partial delamination of the polymer layer has lead to exposure of the metal substrate to the electrolyte solution. Summarizing the results we can conclude that during overoxidation the structure of the film changes, and degradation products leave the polymer layer. The remnants of the polymer on the substrate remain electroactive and form a barrier between the metal substrate and the surrounding electrolyte solution.

It is well known that in conventional rotating ring-disk electrode (RRDE) experiments the potential of at least one of the two electrodes is held constant during the experiment. However, in principle, independent and dynamic potential programs can also be applied (simultaneously) to the disk and the ring electrodes, e.g. while one electrode conducts linear sweep voltammetry the potential of the other can be also altered in a controlled manner. In order to make such experiments possible in our laboratory, significant developments were required in the design of a computer controlled multi-channel electrochemical measurement system. The data acquisition and control system (which includes data acquisition cards, signal conditioning electronics, and a PC) can be combined with a variety of commercially available potentiostats and other laboratory devices, such as electrode rotating units, frequency counters, position sensitive detectors, etc. The software controlling the electrochemical workstation was developed in the NI LabVIEW environment. The capabilities of the system have been tested in a series of experiments. Two specific examples are discussed in the present paper: i) The electrochemical reduction of the surface layer of gold oxide in sulfuric acid solutions has been investigated. With the help of the new system by applying the "phase-shifted dual cyclic voltammetry" method it has been shown that during the reduction of the surface oxide layer at least one soluble, electroreducible gold species is escaping from the

disk electrode. ii) The dual cyclic voltammetry technique and the electrochemical measuring system with rotating gold disk-gold ring electrodes have been applied for investigation of oxygen reduction dissolved in air-saturated aqueous sulfuric acid solutions. A novel 3D representation of the data can effectively be used to reveal the formation of electroactive species (intermediates or products) at the disk. By using a rotating gold ring-gold disk | 0.5 M H_2SO_4 electrode setup, we could directly monitor the formation of H_2O_2 as a function of the disk potential during the oxygen reduction process. Our results correspond to the observations according to that the reduction of the oxygen on gold in acid media is a 2 electron process at slightly negative potentials but can change to 4 electron mechanism at more negative potential values.

The problem of reduction of perchlorate ions in the presence of metals came into prominence for two fundamental reasons. The first reason is the critical revision of the general belief in electrochemistry and liquid phase catalysis that perchlorate ions are stable and resistant to reductive attacks, therefore, perchloric acid and solutions of perchlorate salts can be used as supporting electrolytes in a wide potential range. The second reason is originating from environmental protection issues. Perchlorate ion originates as a contaminant in ground water and surface waters from the dissolution of ammonium, potassium or magnesium salts which are used as oxidizer component in solid propellants. Our experiments have proved that the reduction or electroreduction of perchlorates takes place on nickel, copper, aluminium, zinc, iron, rhodium and ruthenium. The rate of the reduction depends on the pH, the potential and the rotation rate. The product of the reduction is chloride which strong adsorption hinders the reduction of the perchlorate. The desorption rate of the chloride ions depends on the hydrodynamic conditions. Therefore the role of the reduction product and process can not be neglected in most kinetic and mechanistic studies on metals in perchlorate containing media.